

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-190948

(43)Date of publication of application : 17.07.2001

(51)Int.Cl.

B01J 19/08  
C23C 14/02  
C23C 16/02  
H01L 21/205  
H05H 1/24

(21)Application number : 2000-321399

(71)Applicant : ROBERT BOSCH GMBH

(22)Date of filing : 20.10.2000

(72)Inventor : FORGET JEANNE  
VOIGT JOHANNES

(30)Priority

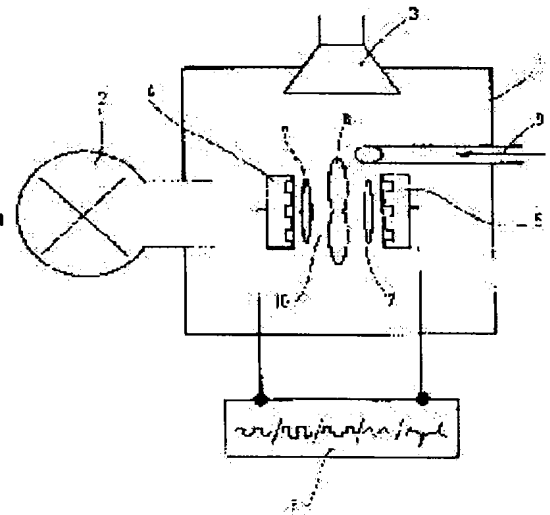
Priority number : 1999 19951017 Priority date : 22.10.1999 Priority country : DE

## (54) METHOD AND APPARATUS FOR PLASMA TREATMENT OF SURFACE

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method of treating the surface of a work with plasma by alternately deflecting ion and electron to the surface installed between plasma electrodes from the direction of the plasma by generating an alternating electric field between the works and a first plasma electrode.

**SOLUTION:** A work 8 is exposed to ion and electron in an intermediate chamber 10 between a first plasma electrode 4 and at least another plasma electrode 5 and an alternating electric field is generated between the latter plasma electrode 5 and the work 8 and the alternating electric fields of the plasma electrodes 4, 5 are at a prescribed constant phase ratio to each other. The respective surfaces of the work bear negative and positive potential in cycles. Therefore, neutralization is induced by alternating positive ion bombardment in the surfaces and electron charge generated thereby.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-190948

(P2001-190948A)

(43) 公開日 平成13年7月17日 (2001.7.17)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
B 0 1 J 19/08		B 0 1 J 19/08	H
C 2 3 C 14/02		C 2 3 C 14/02	Z
	16/02		
H 0 1 L 21/205		H 0 1 L 21/205	
H 0 5 H 1/24		H 0 5 H 1/24	
審査請求 未請求 請求項の数21 O L (全 6 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-321399(P2000-321399)

(22) 出願日 平成12年10月20日 (2000.10.20)

(31) 優先権主張番号 1 9 9 5 1 0 1 7 . 2

(32) 優先日 平成11年10月22日 (1999.10.22)

(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 390023711

ローベルト ボツシュ ゲゼルシャフト  
ミット ベシユレンクテル ハフツング  
ROBERT BOSCH GESELL  
SCHAFT MIT BESCHRAN  
KTER HAFTUNG  
ドイツ連邦共和国 シュツツガルト  
(番地なし)

(72) 発明者 ジャンヌ フォルジュ

ドイツ連邦共和国 シュツツガルト レ  
ハールシュトラッセ 12

(74) 代理人 100061815

弁理士 矢野 敏雄 (外4名)

最終頁に続く

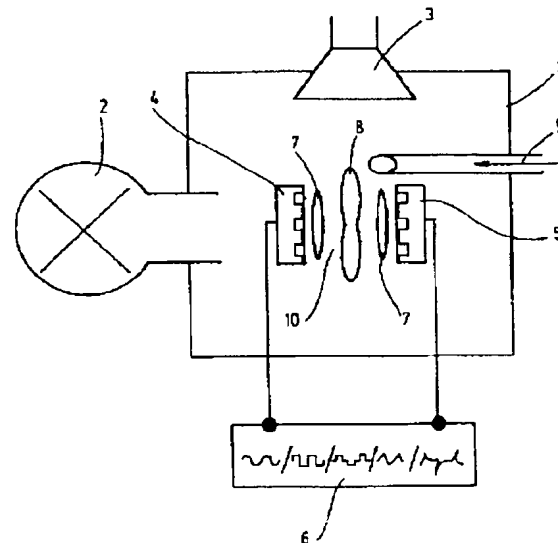
(54) 【発明の名称】 表面をプラズマ処理する方法及び装置

(57) 【要約】

【課題】 プラズマ電極に配属されたプラズマの方向から交番にイオン及び電極を表面に偏向させるために、交番電界をワークと第1のプラズマ電極の間に発生させることにより、プラズマでワークの表面を処理する方法を提供する。

【解決手段】 ワーク (8) を第1のプラズマ電極 (4) と少なくとも1つの別のプラズマ電極 (5) の間の中間室 (10) 内でイオン及び電子に曝し、かつ、別のプラズマ電極 (5) のそれぞれとワーク (8) の間に同様に交番電界を発生させかつプラズマ電極 (4, 5) の交番電界がそれぞれ相互に固定の位相比にある。

【効果】 ワークの各表面にサイクル的に負と正の電位が形成される。これは交番に表面の正のイオンボンバードメント及びそれにより生じる表面で電荷の電子による中和を惹起する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 プラズマ電極（4）に配属されたプラズマ（7）の方向からイオン及び電子を交番に表面に偏向させるために、交番電界をワーク（8）と第1のプラズマ電極（4）の間に発生させることより、ワーク（8）の表面をプラズマで処理する方法において、ワーク

（8）を第1のプラズマ電極（4）と少なくとも1つの別のプラズマ電極（5）の間の中間室（10）内でイオン及び電子に曝し、かつ、別のプラズマ電極（5）のそれぞれとワーク（8）の間に同様に交番電界を発生させかつプラズマ電極（4、5）の交番電界がそれぞれ相互に固定の位相比にあることを特徴とする、表面をプラズマ処理する方法。

【請求項2】 電界をプラズマ電極（4、5）だけに交番電位を印加することにより発生させることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項3】  $n$ 個のプラズマ電極（4、5）を使用し、この際隣接した電極の交番電界の位相比が $2\pi/n$ でありかつ $n$ は整数であることを特徴とする請求項1又は2記載の方法。

【請求項4】 中間室（10）の両側で互いに向かい合っている2つのプラズマ電極（4、5）を使用することを特徴とする請求項3記載の方法。

【請求項5】 周波数1KHz～350MHzを有する電界が交番することを特徴とする請求項1から4までのいずれか1項記載の方法。

【請求項6】 ワークをプラズマ電極（4、5）に対してほぼ同じ間隔で中間室（10）内に配置することを特徴とする請求項1から5までのいずれか1項記載の方法。

【請求項7】 ワーク（8）が非導電性材料からなることを特徴とする請求項1から6までのいずれか1項記載の方法。

【請求項8】 ワーク（8）のプラズマ処理に引き続きワーク（8）の表面に被覆、印刷、接着又は積層することを特徴とする請求項1から7までのいずれか1項記載の方法。

【請求項9】 ワーク（8）のプラズマ処理と同時に層形成材料をワーク（8）の周囲で蒸着又はスパッタリングすることを特徴とする請求項1から8までのいずれか1項記載の方法。

【請求項10】 蒸着又はスパッタリングを、層形成材料をプラズマ（7）の作用に曝すことにより行うことを特徴とする請求項9記載の方法。

【請求項11】 それぞれのプラズマ電極（4、5）に互いに無関係な電源部（6b、6c）が配属されておりかつプラズマ電極の1つでのプラズマ密度を配属された電源装置（6b、6c）により調整することを特徴とする請求項1から10までのいずれか1項記載の方法。

【請求項12】 プラズマ電極でのプラズマ密度をマイ

クロ波又は高周波放射をプラズマ電極に入射させることにより調節することを特徴とする請求項1から10までのいずれか1項記載の方法。

【請求項13】 プラズマ処理の後及び／又は間に少なくとも1つの炭素及び／又はケイ素含有層をワーク（8）の表面に堆積させることを特徴とする請求項1から12までのいずれか1項記載の方法。

【請求項14】 真空室（1）を有し、該真空室内でワークが処理位置に配置可能であり、かつ前記真空室が第1のプラズマ電極（4）を有しており、該プラズマ電極に、プラズマ（7）の方向から交番にイオン及び電子をワーク（8）の表面に偏向させるために、プラズマ電極（4）とワーク（8）の間に交番電界を発生させるための交番バイアス電圧が印加可能である、ワーク（8）の表面を処理する装置において、ワーク（8）の処理位置が第1のプラズマ電極（4）と少なくとも1つの別のプラズマ電極（5）の間の中間室（10）内に位置し、かつ、別のプラズマ電極（5）のそれぞれに交番電位を印加可能であり、その際全てのプラズマ電極（4、5）の電位がそれぞれ互いに固定位相比にあることを特徴とする、表面をプラズマ処理する装置。

【請求項15】 ワーク（8）がプラズマ電極（4、5）に対して電氣的に絶縁されていることを特徴とする請求項14記載の装置。

【請求項16】 プラズマ電極（4、5）が1つの円上に均等分配されており、該円の中心が処理位置であることを特徴とする請求項14又は15記載の装置。

【請求項17】 2つのプラズマ電極（4、5）を有する請求項14から16までのいずれか1項記載の方法。

【請求項18】 交番電位をプラズマ電極（4、5）に印加するための電源（6）を有する請求項14から17までのいずれか1項記載の装置。

【請求項19】 ワーク（8）が中間室（10）を通過運動可能であることを特徴とする請求項14から18までのいずれか1項記載の装置。

【請求項20】 それぞれのプラズマ電極（4、5）に電源部（6b、6c）が配属されており、該電源部がプラズマ電極に真空室（1）に対して相対的に交番電位を印加することを特徴とする請求項14から19までのいずれか1項記載の装置。

【請求項21】 プラズマ電極（4、5）がECR電極として構成されており、かつ、プラズマ（7）の点弧及び保持のためにマイクロ波源（3）が設けられていることを特徴とする請求項14から20までのいずれか1項記載の装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プラズマの方向から交番にイオン及び電子を表面に偏向させるために、交番電界をワークと第1のプラズマ電極の間に発生させる

ことより、ワークの表面をプラズマで処理する方法及び装置に関する。

【0002】

【従来の技術】このような方法及び装置は、特にワークにPVD/PFCVD層を形成する際並びにそのような層の堆積前にこのワークを前処理する際に使用される。

【0003】そのような例えば本来の被覆工程前に被覆すべき部材の表面はプラズマエッチング工程で処理され、該プラズマエッチング工程は表面から顕微鏡的に不純物を除去しかつ浄化しかつさらに遊離結合の発生により表面を活性化する。この作用効果が負のバイアスを加工すべきワークに印加することにより明らかに強化され、かつ、このようなバイアスの使用が後でこの表面に形成される層の改良された付着強度をもたらすことは公知である。同様に、被覆すべきワークに被覆の堆積中に負の電位（バイアス電位）を印加することも広く流布している。この手段は、成長する層への正に荷電したイオンの一層強度のボンバードメントを惹起し、このことは成長する層の所望の緻密化及び硬化をもたらす。

【0004】このようなプラズマ処理の作用効果は、特に非導電性ワークの場合には敏感に、正の荷電イオンでのボンバードメントが処理すべき正の静電気帯電を生じることにより悪化される。この静電気帯電は、イオンを表面に衝突させエネルギーを減少させ、かつ、静電気電位が最終的にイオンエネルギーに相当する値に達すると、イオンボンバードメントを停止させる。

【0005】従って、例えばプラスチック表面のような非導電性表面の連続的イオンボンバードメントを可能にするために、種々の解決手段が開発されかつ提案された。

【0006】第1のアプローチによれば、表面を、該表面への所望の層の堆積を開始する前に、まず金属化しかつ次いで被覆中にバイアスを印加しかつワーク表面を所定の電位に保つことができるように、前記金属層に電気接点を設置する。しかし、このような方法はバイアス支援プラズマエッチング工程を可能にしない。このことは被覆層の付着性の悪化をもたらすことがある。

【0007】特に平面状ワークで行われる第2のアプローチの場合には、該ワークを直接電極上に載せる、それにより電極に印加された負のバイアスはワークの絶縁材料を貫通し、そうして強化されたイオンボンバードメントを生じる。負のバイアスを既に単時間後に中和する表面静電荷の形成を阻止するために、双極、パルス化された又は正弦波状のバイアス電圧で作業しなければならない。これにより、ワーク表面は周期的に交番にイオン及び電子でボンバードされる。この手段は、良好な付着強度及び緻密なかつ高価な機能層を可能にする。

【0008】しかしながら、この解決手段は、3つの全ての立体方向において無視できない寸法を有するワークのためには使用不可能である。それというのも、ワーク

を貫通するバイアス電圧の容量貫通（kapazitive Durchgriff）は、被覆すべきワークの局所的厚さに依存するからである。従って、イオン流れに曝される表面の有効な局所的電位における差異は、層品質の局所的不均一性を生じることがある。

【0009】さらに、このアプローチのためには、被覆すべきワークに精確に形状が合いかつ該ワークと密に嵌合接触しなければならない適当な電極を使用する必要がある。さもなければ、ワークと電極の間隙内に放電が発生することがある。この形状が合った電極の必要性は、該方法を明らかに使用する際にコスト高かつ面倒にする。さらに、ワークを完全に被覆するためには常に少なくとも2つの処理工程が必要である。それというのも、電極に接触するワークに面を処理することができないからである。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、広範な任意の形のワークの急速な処理を、ワークの個々の形に合わせる必要がない手段で行うことができる、表面をプラズマ処理する方法及び装置を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】前記課題は、プラズマ電極に配属されたプラズマの方向からイオン及び電子を交番に表面に偏向させるために、交番電界をワークと第1のプラズマ電極の間に発生させることにより、ワークの表面をプラズマで処理する方法において、ワークを第1のプラズマ電極と少なくとも1つの別のプラズマ電極の間の中間室内でイオン及び電子に曝し、かつ、別のプラズマ電極のそれぞれとワークの間に同様に交番電界を発生させ、その際全てのプラズマ電極の交番電界がそれぞれ相互に固定の位相比にあることにより解決される。

【0012】それぞれのプラズマ電極は、ワークの別の表面領域に面しておりかつ交番に正と負の電位にあるので、被覆すべきワークの対面した表面は電極のプラズマから交番に電子及びイオンでボンバードされる。電極はワークから距離を置いているので、ワークを突き抜けるスルーキャパシタンスにおける差異はワークのその都度の局所的厚さに基づきなお制限されて認められるに過ぎない。

【0013】被覆すべきワークでの電界はプラズマ電極の交番電位の印加によってのみ発生させるのが有利である。ワーク自体は固定電位にはなく、その電位はその表面での電子もしくはイオン流れに依存して生ずる。特に、プラズマ電極に適合する周波数でその極性を交番する。

【0014】有利には、処理のためには、ワークを囲む1つの円上に配置されたn個のプラズマ電極を使用する。その際には、隣接した電極の交番電界の位相比は、有利には $2\pi/n$ でありかつnは整数である。この条件の下で、プラズマ電極の間のほぼ中心に配置されたワー

クの時間的に平均電位は実質的にアース電位に近く、しかもワークを外部のアース電位に接続することは不必要である。

【0015】専ら2つのプラズマ電極を使用する方法の簡単な実施態様では、これらは中間室の両側に向かい合っておりかつそれぞれ反対位相で作動することができる。

【0016】敏感なワーク材料の際に静電気帯電に基づき値ゼロからのワークの電位の偏差を小さく保つためには、交番電界の周波数を十分に高く選択する。該周波数の典型的な値は、1 KHz～350 MHzの範囲にあり、この場合高い周波数が必要になる程、ますますワーク上のイオンもしくは電子流れは強度になる。

【0017】本発明による方法に基づき実施したイオンボンバードメントによるワーク表面の活性化に引き続き、該表面に被覆、印刷、接着又は積層することができる。

【0018】また、ワークのプラズマ処理を行うと同時に、ワークの周囲で蒸着又はスパッタリングすることにより、ワークに層形成材料を堆積させることができる。

【0019】この蒸着又はスパッタリングは、簡単に、層形成材料をプラズマの作用に曝すか、又はポートもしくはクヌーセンセル内でプラズマとは無関係に加熱することにより達成することができる。

【0020】処理すべきワークは処理装置内に定位位置に保持することができるが、もちろんこのような装置を連続的に通過させるのが有利である。

【0021】本発明による方法は、低温度被覆のためにも適当であるので、硬化した鋼に硬度損失を生ぜずにかつ十分低い出力密度でプラスチックを被覆することもできる。

【0022】本発明のさらなる特徴及び利点は、添付図面を参照した以下の実施例の記載から明らかである。

#### 【0023】

【実施例】図1に示した真空装置は、真空室1、それに接続されたポンプ2及びマイクロ波源3を有する。プラズマ電極の永久磁石の磁界強度は、ECR（電子サイクロトロン共鳴）が生じるように設定されている。従って、プラズマ電極でマイクロ波が真空室に入射するとプラズマが点弧する。入力結合されるマイクロ波放射の強度を介して、プラズマ密度は制御可能である。

【0024】プラズマ電極4、5は、真空室1の中心に互いに向かい合っておりかつ交流電圧給電部6の接続端子と接続されている。該交流電圧給電部は、プラズマ電極4、5に交番する交流電圧を供給する。交流電圧の周波数は、1 KHz～約50 MHzの範囲にある。その時間特性は、図面に交流電圧給電部の記号で記入されている記号により示されるような正弦波状、反対の矩形波パルスの間に矩形波休止期を有するか又は有しない矩形、三角形波もしくはのこぎり歯波又は同種の波

状であってよい。電極4、5の間に印加される電圧は、数百ボルトでありかつ加工すべきワーク8もしくは施されるべき被覆の材料に依存して選択される。

【0025】ワーク8は、2つの電極4、5の間のほぼ中心に配置されている。ワークはこの位置に静止保持されていてもよく又はその処理過程で連続的に電極4、5の間の中間室10を通過運動させることもできる。プラズマ7は各電極4、5でワーク8の全処理時間中かつ配属された電極4又は5に交流電圧給電部6により印加された電位の瞬間的極性に依存して保持される。

【0026】このようにして、所定の時間までワーク8の表面は正の電極4又は5のプラズマ7からイオンでかつ反対側の表面は他方の電極5もしくは4のプラズマから電子がボンバードされる。ワークのイオン流れに曝される側の万一の正の帯電は、次の半波中の電子流れによる表面の反対の帯電により相殺されかつその逆のことが行われる。

【0027】プラズマ7の化学的組成は、もちろんガス供給装置9により真空室1内に供給されるプロセスガスの種類次第である。

【0028】ワーク8の表面活性化のためのガスとしては、ワーク8の材料及び達成すべき表面状態に依存して、例えばアルゴン、ヘリウム、ネオン、酸素、窒素、過酸化水素、水素、アンモニア又はハロゲン化物もしくはこれらの混合物が使用される。

【0029】プラズマ処理がワークの被覆処理を含む場合には、プロセスガスとして炭化水素、ケイ素化合物、有機化合物並びに金属有機化合物を使用するのが有利である。これらのプロセスガスを用いると、層を200℃以下の温度で堆積させることができる。ワーク8が十分に耐熱性でより高いプロセス温度が可能である場合には、さらなるガス、例えばTiCl<sub>4</sub>のようなハロゲン化物を使用することができる。これらのガスは、個々に又は混合物として使用することができかつまた、反応性ガス、例えば酸素、窒素、過酸化水素、水素、アンモニア及び/又は不活性ガス、例えばアルゴン、ヘリウム、ネオン、クリプトンと混合することができる。その都度のガス混合物に基づき、様々の層系が生じる。

【0030】プラズマ電極4、5は、種々異なる形式で構成されていてもよい。第1の実施形によれば、専ら真空室1内の気相を活性化するプラズマ電極であってよい。この場合の例は、13.56又は27 MHzで独自に源でプラズマ9を発生するマイクロ波ECR源又はHF源である。その際類似して、マイクロ波の代わりに高周波電界を適当な共鳴電極に入射させるか又は直接HF電力を電極に印加することができる。

【0031】さらに、プラズマ電極は、電極で付加的に固体材料がスパッタ又は蒸着され、該材料がワークの処理中に層形成材料として利用されるように構成することもできる。この場合には、直流電圧で又はパルス化して

又は中周波数において正弦波又は矩形波又は三角波の電圧を有する数キロヘルツで作動されかつ独自のプラズマを発生するマグネトロンスパッタリング源又はホロー陰極が適当である。直流電圧で又はパルス化して作動されるアーク源を使用することもできる。

【0032】独自のプラズマを発生せずかつ付加的な外部プラズマ励起装置を必要とする電極も使用することができる。このための例は、付加的な電子エミッタを介して供給される直流電圧グロー放電装置を有する電極である。

【0033】必要であれば、真空室1内に付加的な層形成材料を提供する別の蒸発源を、例えばボート、クレーンセル又は電子ビーム蒸発器を提供することもできる。電極及び層形成材料のための源の前記の種々異なる構造形は、ワークに変更可能な組成を有する層を形成するために、原則的に任意に組み合わせかつまた交互に作動させることができる。

【0034】本発明による方法の実地の使用のために、ワーク8として平面状ゴム材料を2つのMW-ECRマグネトロン電極4、5の間に配置した。電極に電圧源6から約200ワットを有する13.56MHzの交流電圧を印加した。マグネトロン電極の磁石バンクとワーク8の間の距離は、それぞれ約4cmであった。

【0035】第1工程で、ワーク表面の活性化を実施し、そのためにプロセスガスとしてアルゴン及びO<sub>2</sub>を5~20sccmのガス流量でフレームの形で電極4、5に沿って延びるガス供給装置9を介して吹き込んだ。真空室1内の圧力は、 $2 \times 10^{-3}$  ミリバールであった。マイクロ波源3を介して入力結合されたマイクロ波電力は0.5キロワットであった。電極4、5に印加された交流電圧は200ボルトであった。ワーク8の表面はエッチングされかつ活性化された。

【0036】第2工程で、プロセスガスとしてC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>を60sccmのガス流量で電極4、5に沿ったガス供給装置9を介して吹き込んだ。真空室1内の圧力は、 $4 \times 10^{-3}$  ミリバールであった。入力結合されたマイクロ波出力は0.5キロワットであり、電極4、5の電圧は400ボルトであった。表面に曲げ及び接着強さを有する無定形のダイヤモンド様炭素層(DLC)が得られた。

【0037】鋼に対する層の乾式摩擦率は、通常の直接バイアスがかけられた方法で金属基体に堆積される高価なDLC層に類似して0.1~0.2であった。

【0038】結果は、本発明による方法で高い付着強度及び耐摩耗性を有する品質的に高価な層が得られ、しかもそのために被覆すべきワークに直接バイアス電極を印

加する必要がないことを示した。被覆温度は100℃に過ぎず、このことは本発明による方法をプラスチックワークの活性化及び被覆のためにもそのままに適用する。

【0039】図2は、選択的な使用を示す。ワーク8を2つのホロー陰極4、5の間に配置する。ホロー陰極で、これらに交流電圧を印加することによりプラズマを点弧する。交流電圧は、電圧源6から図1に関して記載したと同様に供給する。ホロー陰極4もしくは5の内部のプラズマ内で、ホロー陰極の中空室に開口する導管10を介して供給されるプロセスガスを励起する。図1との関係で記載したようなマイクロ波源は、この実施例は、プラズマを点弧しかつ維持するためには不必要である。プロセスガスを自由に真空室1に流入させるガス供給装置9は、導管10を使用する場合には省くことができる。相応する電圧で、層形成に寄与する材料をスパッターすることもできる。

【0040】図2の最適化された実施例は、図3に示されており、この実施例ではプラズマ発生はホロー陰極4、5内でホロー陰極の間に印加された交流電圧には依存せずに行われる。ホロー陰極内のプラズマは、独自のDC又はHF電源部6b、6cにより点弧されかつ作動される。このことはホロー陰極の間に印加され、電圧給電部6aから供給された交流電圧に依存しない、プラズマ密度及びホロー陰極の作動温度の調整を行い、このことはプロセス制御の選択における一層大きな融通性を可能にしかつワークの表面処理もしくは被覆を可能にする。

【0041】ホロー陰極に対して選択的に、前記の別の電極、例えば互いに無関係な電源装置を有するスパッタリング源及びHF源を使用することができかつ別の前記の蒸発源を組み合わせることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明によるワークのプラズマ処理のための真空装置の著しく簡略化した第1実施例を示す図である。

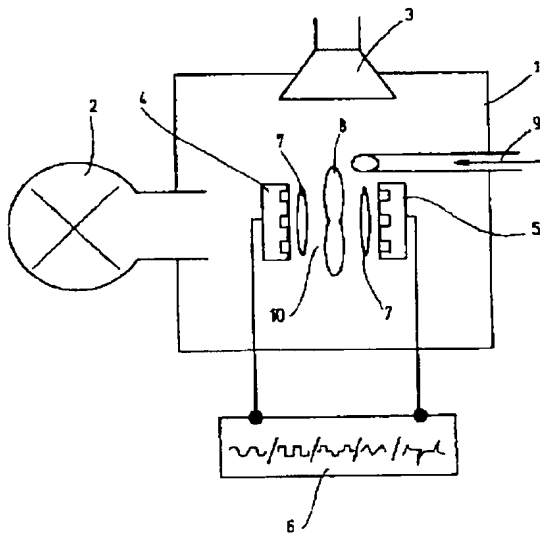
【図2】真空装置の第2実施例を図1に相応して示す図である。

【図3】図2に示した真空装置の最適化した実施例を示す図である。

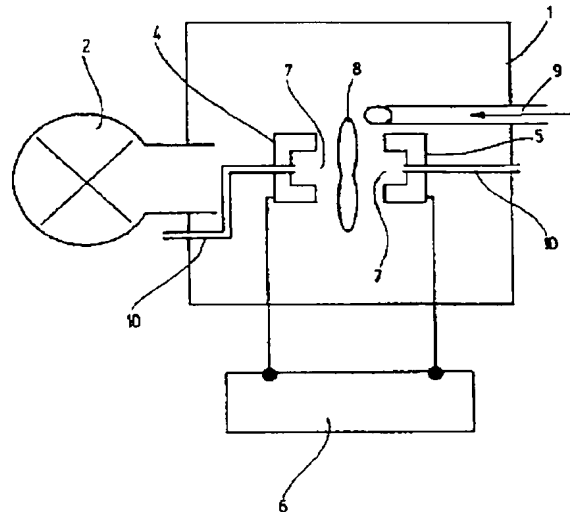
#### 【符号の説明】

1 真空室、 2 ポンプ、 3 マイクロ波源、 4 プラズマ電極、 5 プラズマ電極、 6 交流電圧給電部、 7 プラズマ、 8 ワーク、 9 ガス供給装置、 10 導管

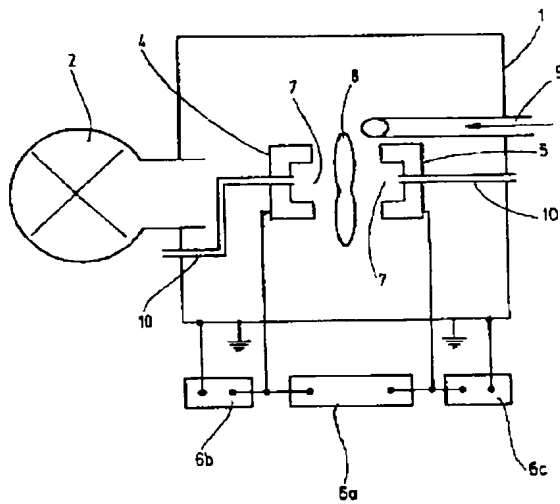
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 ヨハネス フォイクト  
ドイツ連邦共和国 レオンベルク シュテ  
ックホーフシュトラッセ 47